

Следует отметить, что в большинстве опубликованных работ по данной тематике в качестве восстановителя применяют водород или аргоно-водородную смесь (значительно реже другие восстановители, например, гидрид лития). Таким образом, установлено, что использование углерода в качестве восстановителя позволяет получать EuTiO_3 высокого качества. Кроме того, использование углерода упрощает технологический процесс получения данного материала.

УДК 621.762

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА КОНДЕНСАТОРНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ТАНТАЛА

А.А. Ревуцкий¹, Б.В. Сырнев², А.Э. Кайназарова³, О.В. Семилуцкая⁴

^{1,2,4}-ВКГТУ им. Д. Серикбаева, Город Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, RevutskiyAV@mail.ru; Izusan@mail.ru; ³-АО «Ульбинский Металлургический Завод», Город Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, KainazarovaAE@mail.ru;

В настоящее время более 70% производимого в мире тантала используется для производства высокоёмких радиотехнических конденсаторов на основе порошков с развитой формой частиц.

Мировыми лидерами танталовой и ниобиевой продукции являются: транснациональная корпорация «CabotPerformanceMaterials», США штат Пенсильвания, транснациональная компания «HermannC. StarckGmbH», Германия, транснациональная компания «MetallurgGroup», США штат Нью-Йорк, китайская фирма «NingxiaSmeltungPlant» и др.

Тантал используется в виде металлического порошка, из которого путём прессования до определённой плотности и высокотемпературного вакуумного спекания изготавливаются объёмно-пористые аноды для электролитических и окисдно-полупроводниковых конденсаторов. Далее спечённый анод подвергается электролитическому окислению, иными словами, на полезную поверхность анода наносится вторичная окисная пленка (первичная - естественная, всегда присутствует на поверхности тантала). Анод, подвергнутый окислению, пропитывается нитратом марганца, который, после пиролитического разложения до диоксида марганца, будет являться катодом конденсатора. Полученная конструкция с соответствующими выводами герметично упаковывается в прочный металлический корпус – это окисдно-полупроводниковый классический конденсатор с металлокерамическим танталовым анодом (рис. 1).

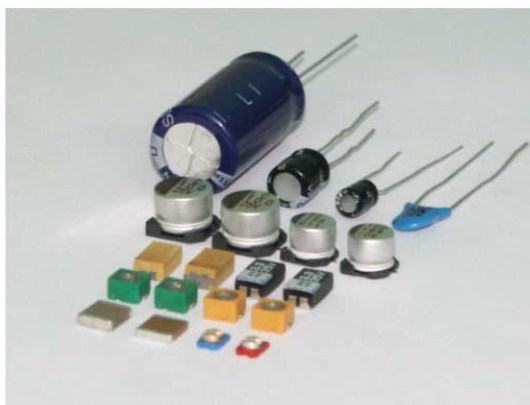


Рис. 1. Малогабаритные танталовые конденсаторы

Преимущества тантала как материала для электролитических конденсаторов следующие:

- высокая стойкость тантала и его оксида в электролите,
- высокая диэлектрическая постоянная,
- высокая удельная поверхность спеченного пористого тантала,
- высокая емкость на единицу объема,
- возможность использования сухого электролита.

Для металлурга-технолога важно, какие требования выдвигаются к металлургической продукции – танталовым порошкам. Рассмотрим, как связаны характеристики объемно-пористого анода: емкость C_s , отнесенная к единице длины анода, и критическая частота $f_{кр}$ – с размером частиц порошка и пористого анода:

$$C = \frac{\pi^2 a^2 \Sigma_o \Sigma \alpha}{2 \alpha' r U_\phi} \quad (1)$$

$$f_{кр} = \frac{2 \alpha' U_\phi r \tau}{\pi^2 a^2 \Sigma_o \Sigma \alpha p} \left(\frac{V_p}{V_t} \right)^2 \quad (2)$$

где: r – радиус частиц порошка;

a – радиус анода;

U_ϕ – напряжение формовки;

α' – постоянная анодирования, равная отношению толщины анодного оксида к U_ϕ ;

τ – коэффициент запекания пор, равный отношению объема закрытых пор к общему объему V_p ;

V_t – общий объем анода;

p – сопротивление электролита;

Σ – относительная диэлектрическая проницаемость анодного оксида тантала;

Σ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума;

α – коэффициент упаковки ($1 \leq \alpha \leq \sqrt{2}$).

Согласно формулы (1), увеличение емкости анода возможно только за счет *уменьшения размеров частиц порошка*. Но, так как критическая частота пропорциональна радиусу частиц (2), то реализованная в аноде емкость с увеличением частоты уменьшается тем быстрее, чем мельче порошок.

Известно, что удельная поверхность порошка уменьшается из-за роста контактных перешейков между частицами в процессе спекания. Это является следствием протекания в спекаемом теле при нагреве целого ряда явлений, таких как: восстановление окислов, диффузии, ползучести, рекристаллизации, переноса атомов через газовую фазу, десорбции газов и рафинирования. Поэтому целесообразно для получения анодов с увеличенной емкостью *снижать температуру спекания* анодных таблеток[1]. Для снижения активности механизмов массопереноса вещества используются *пассивирующие добавки*. Известно, что в качестве пассиваторов спекания применяются элементы, имеющие ограниченную растворимость в тантале, способные блокировать дислокации и дефекты структуры в металле, и тем самым снижающие скорость самодиффузии тантала при высокой температуре. Из литературных источников известно, что наибольшее влияние на изменение величины удельного заряда и усадки анодов оказывает легирующая добавка фосфора. Добавленный непосредственно в порошок легирующий компонент сорбируется поверхностью, а в процессе термообработки внедряется в металл и блокирует дефекты решетки на поверхности частиц. Таким образом, уменьшается скорость спекания порошка и изменение морфологии частиц[2].

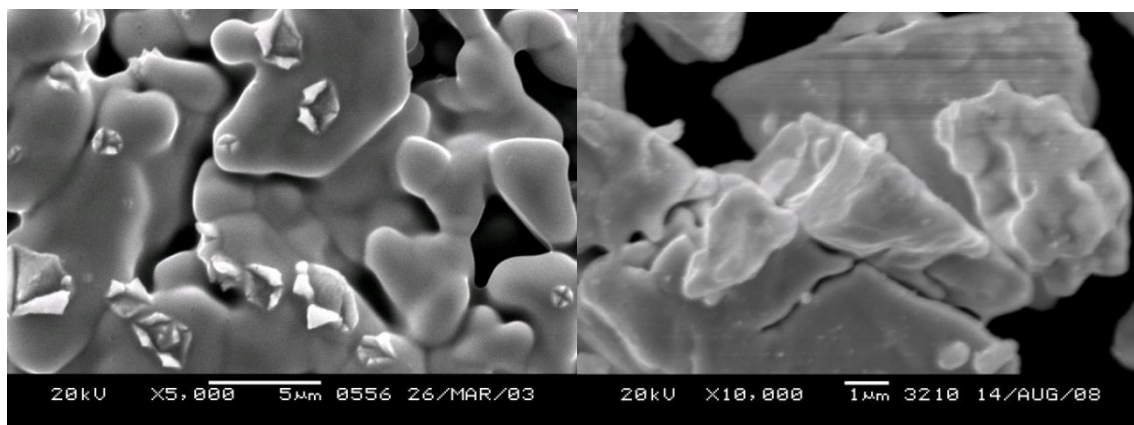
По мере постепенного сокращения двух физических параметров (размера частиц и температуры спекания) качественно изменилась физическая ситуация в танталовых конденсаторах. В настоящее время большое внимание уделяется содержанию кислорода в спеченных танталовых анодах. Кислород является наиболее активной примесью в тантале, чему способствует высокая энергия сродства кислорода к танталу. Кислород также является единственной примесью, которую в значительных количествах привносят в порошок тантала в процессе изготовления конденсаторов. При поглощении танталовым анодом кислород сильно влияет на структуру и электрические свойства анодированной *пленки из Ta_2O_5 , применяемой в качестве диэлектрика* в танталовых конденсаторах.

Характерной особенностью анодной оксидной пленки в танталовых конденсаторах является ее очень небольшая толщина, которая варьируется между 0,03 мкм и 0,3 мкм в зависимости от формирующего напряжения. В результате малой толщины пленки электрическое поле при расчетном напряжении составляет 1 мВ/см. Для того, чтобы

выдерживать такое высокое поле в течение длительного времени диэлектрик должен иметь *аморфную структуру*. Аморфные диэлектрики обладают высокой плотностью электронных ловушек, определяемой беспорядочным расположением атомов.

Из-за таких ловушек подвижность носителей электрического заряда остается низкой в высоком электрическом поле, предотвращая тем самым накопление критической энергии, которая может вызвать разрушение диэлектрика

Оксидная пленка, полученная в процессе производства порошков, толщиной от 2 до 3 мкм покрывает частицы тантала при комнатной температуре. Он имеет аморфную структуру. Аморфных диэлектриков в стабильном термодинамическом состоянии не существует. Когда объемное содержание кислорода достигает предела растворимости кислорода в тантале при комнатной температуре, то происходит выделение кристаллических включений Ta_2O_5 из твердого раствора. Процесс кристаллизации в аморфном Ta_2O_5 начинается в центрах кристаллизации, расположенных на границе Ta_2O_5/Ta . Центрами кристаллизации являются дефекты на поверхности тантала (выделения примесных включений, границы зерен и т.д.). Рост кристаллических включений вызывает механическое напряжение в аморфной матрице анодной Ta_2O_5 пленки и, в конечном счете, вызывает повреждение диэлектрика (рис. 2).



а

б

Рис. 2. Поверхность порошка тантала с поврежденным слоем диэлектрика (пробой) (а) и поверхность частиц без повреждений (б)

По мере увеличения температуры поверхностный оксид становится толще и представляет собой смесь аморфной и кристаллической фаз. Микросталлы в термическом оксиде служат как многочисленные центры кристаллизации, что делает термический оксид легко кристаллизующимся материалом.

Существует прочная взаимосвязь между содержанием кислорода во внутренней структуре частиц тантала и скоростью роста термического оксида на поверхности частиц.

Чем выше содержание кислорода, тем больше эта скорость и, поэтому, больше толщина термического оксида на поверхности частиц тантала для аналогичных условий отжига. Это происходит, потому что атомы кислорода, поглощаемые поверхностью тантала, не могут раствориться в металлической матрице, когда она почти насыщена кислородом: они остаются на поверхности тантала, увеличивая слой термического оксида на поверхности частиц тантала для аналогичных условий отжига.

Расчет доли поверхности, находящейся в зоне смыкания оксида соседних частиц, не контактирующей с электролитом и, следовательно, не вносящей вклад в емкость анода, выполненный для модели плотноупакованных частиц сферической формы диаметром 2,5 мкм, показывает, что при толщине оксида 125 мкм ($U_{\phi}=130$ В) она составляет 62 %, 186 мкм ($U_{\phi}=200$ В) – 91%, а для частиц диаметром 5 мкм – 31 и 49 % соответственно.

Из этого следует, что перспективными могут рассматриваться порошки, которые представляют собой *агломераты определенного размера, состоящие из мелкодисперсных частиц*. Для анодов из такого порошка характерно сочетание мелких пор внутри агломератов с более крупными между ними. Поскольку основной вклад в сопротивление электролита вносят внутренние поры, то величина $f_{кр}$ будет, в первую очередь, определяться диаметром агломератов [3].

Таким образом, исследования по усовершенствованию производства ОСКОЛОЧНЫХ танталовых конденсаторных порошков должны быть направлены на разработку оптимальных технологических регламентов получения мелкодисперсных, агломерированных порошков с оксидной пленкой заданной морфологии.

Литература

1. Рюнгенен Т.И., Новичков В.Ю. Оптимизация пористой структуры анодов электролитических конденсаторов // Порошковая металлургия. - 1986. №11. - С.27-31.
2. Влияние фосфора на характеристики танталовых конденсаторных порошков / В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко // Металлы – № 6. – 2004. – С.54-57.
3. Технология агломерированных танталовых конденсаторных порошков и их применение / В.М. Орлов, В.В. Сухоруков, В.И. Бочарова и др. // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: Материалы Всерос. науч. конф. с межд. участием, 8-11 апр. 2008 г. - Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. Ч. 1. С. 254-257.

УДК 669.054.8; 669.713.7

РАЦИОНАЛЬНЫЕ ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОРУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ